

## Verfahren zur Veresterung von Alkoholen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, bei dem man Oxazoline (4,5-Dihydro-1,3-oxazole) als Stabilisatoren verwendet.

Unter den Estern der olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sind besonders die (Meth)acrylsäureester technisch interessant, da sie Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymeren und Copolymeren darstellen, die in vielfältigen Bereichen Anwendungen finden. Der Begriff (Meth)acrylsäureester steht für Methacrylsäureester und Acrylsäureester. Die vorliegende Erfindung ist mit besonderem Vorteil zur Herstellung dieser Ester anwendbar und wird nachfolgend am Beispiel von (Meth)acrylsäureestern beschrieben.

Bei der Herstellung der Ester von Alkoholen mit olefinisch ungesättigten Carbonsäuren sind verschiedene Probleme zu beachten. Zum einen neigen olefinisch ungesättigte Carbonsäuren unter dem Einfluss von Hitze oder Licht zur Polymerisation. Vor allem bei der Herstellung und destillativen Reinigung sind sie Temperaturen ausgesetzt, die leicht eine unerwünschte Polymerisation auslösen können. Die Polymerbildung kann auch dadurch verursacht werden, dass am kälteren Reaktordeckel oder anderen Bauteilen der Anlage die Dämpfe der nicht stabilisierten ungesättigten Carbonsäure kondensieren und dort polymerisieren. Die Folge ist eine Verschmutzung der Apparaturen, ein Verstopfen von Leitungen und Pumpen und die Belegung von Kolonnenböden und Wärmetauscherflächen („fouling“). Das Reinigen der Anlagen ist ein aufwändiger, teurer und umweltbelastender Vorgang, der zudem die Verfügbarkeit der Anlagen stark reduziert.

Der Stand der Technik offenbart verschiedene Verfahren, um den Reinigungsaufwand gering zu halten.

DE 100 36 879 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure durch Umesterung, bei dem durch Rückführung der organischen Phase des Destillats aus dem nicht trennwirksamen Bereich der Kolonne in die Reaktionszone die Polymerablagerung in den Kolonnen verhindert wird.

DE 101 27 938 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäureestern durch Umesterung, wobei ein inertes Gas oder Gasmisch durch die Reaktionszone geleitet wird. Zusätzlich wird eine Stabilisatorlösung in die Kolonnen eingesprüht. Dadurch wird verhindert, dass sich Polymerisat auf den Wärmetauschoberflächen bildet.

DE 100 63 175 A1 beschreibt die Direktveresterung von höheren Alkoholen. Das Verfahren beruht darauf, dass in einem Reaktor mit Umlaufverdampfer gearbeitet wird und ein Teil des Destillats (Cyclohexan als Schleppmittel) in dem Umlaufverdampfer zurückgeführt wird. Dadurch kann man auf Kupfersalze als Stabilisatoren verzichten.

DE 100 63 176 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von höheren (Meth)acrylsäureestern durch Direktveresterung von höheren Alkoholen. Es wird Cyclohexan als Schleppmittel verwendet. Das Verfahren beruht darauf, dass ein Teil der Packung in der Destillationskolonne aus Kupfer oder einem kupferhaltigen Werkstoff besteht. Dadurch kann man auf Kupfersalze als Stabilisatoren verzichten.

DE 100 63 511 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylpolyalkylenglykolestern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren über Direktveresterung. Es wird bei Normaldruck oder Überdruck verestert und dann nur kurzzeitig bei reduziertem Druck das Wasser abdestilliert und anschließend wieder bei Normaldruck oder erhöhtem Druck die Veresterung fortgesetzt.

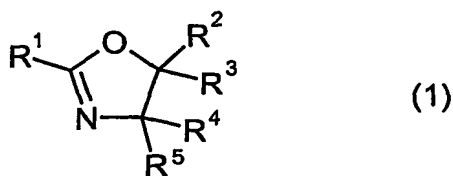
EP 874 870 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyglykol(meth)acrylaten durch Umesterung. Als Katalysatoren werden  $\text{Ca(OH)}_2$  oder Mischungen mit LiCl eingesetzt. Als Stabilisatoren dienen Hydrochinone oder

Phenole oder sterisch gehinderte Amine.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, verbesserte Stabilisatoren für olefinisch ungesättigte Carbonsäuren aufzufinden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Ester von olefinisch ungesättigten Carbonsäure unter Verwendung von Oxazolinen hergestellt werden können. Durch den Einsatz der Oxazoline wird verhindert, dass die verwendeten Apparaturen wie z.B. Leitungen, Kolonnen und Wärmetauscher durch Ablagerungen von Polymerisaten verstopft oder verschmutzt werden. Dadurch sinkt der Aufwand zur Reinigung der Anlagen und die Verfügbarkeit der Anlage wird verbessert.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren durch Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder einem reaktiven Derivat einer solchen, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs aus Alkohol und olefinisch ungesättigter Carbonsäure/Carbonsäurederivat, mindestens eines Oxazolins der Formel 1



zugegen ist, worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der Formel 1 als Stabilisatoren in der Umsetzung zwischen Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, wobei 1 ppm bis

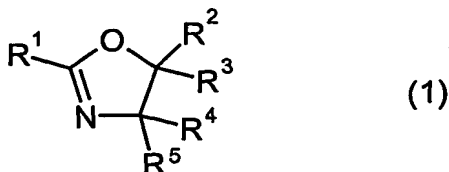
1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat, der Verbindung der Formel 1 zur Anwendung kommen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend

- A) einen Alkohol
- B) eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure oder ein reaktives Derivat einer solchen,

wobei das molare Verhältnis zwischen A) : B) zwischen 1 : 0,2 und 1 : 15 liegt, sowie

- C) 1 ppm bei 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A) und B), einer Verbindung der Formel 1



worin R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Wasserstoff oder Methylgruppen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bedeuten

- R<sup>1</sup> Methyl
- R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff
- R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Methyl.

Die erfindungsgemäßen Oxazoline werden in Mengen von bevorzugt 10 ppm bis 0,5 Gew.-%, besonders 50 ppm bis 0,1 Gew.-% bezogen auf das

Reaktionsgemisch aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat eingesetzt.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ester können verschiedene Methoden verwendet werden wie z.B. die Umsetzung von reaktiven Carbonsäurederivaten, wie beispielsweise Säurehalogenide oder Ester, mit den Alkoholen, oder die Direktveresterung der olefinisch ungesättigte Carbonsäure mit Alkoholen. Es kann sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel gearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich generell für die Herstellung von Estern ungesättigter Carbonsäuren, bevorzugt alpha, beta-ungesättigter Carbonsäureester und besonders bevorzugt für Ester olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und olefinisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Als monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren kommen bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Styrolsulfonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Seneciosäure in Betracht. Es können auch die entsprechenden Anhydride wie z.B. Maleinsäureanhydrid, oder die entsprechenden Säurechloride verwendet werden. Bei der Umesterung kommen die entsprechenden Säureester wie z.B. die Methyl- oder Ethylester als Ausgangsmaterial zum Einsatz.

Als Alkohole können ein- oder mehrwertige Alkohole, die verzweigt, unverzweigt oder cyclisch, gesättigt oder ungesättigt sein können, mit bis zu 500 Kohlenstoff, eingesetzt werden. Solche Alkohole sind beispielsweise

C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>-Monoalkohole, wie beispielsweise 2-Ethylhexyl-, 2-Propylheptyl-, Lauryl-, Stearyl- oder Behenylalkohol;

C<sub>1</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkyl-substituierte Cyclopentanoole oder Cyclohexanoole, wie beispielsweise tert.-Butylcyclohexanol;

C<sub>2</sub> bis C<sub>20</sub>-Diole, wie beispielsweise Ethylenglykol, Phenylethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propylenglykol, 1,2-, 1,3-, oder 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, und deren Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylether;

aromatische ein- oder mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Phenole, Resorcin oder Tannin,  
Polyethylen- und Polypropylenglykole, wie beispielsweise Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol und deren Mono-C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylether;  
Trioie und höhere Polyole, wie beispielsweise Glycerin, Polyglycerine, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkylether davon mit mindestens einer freien Hydroxylgruppe;  
die alkoxylierten Derivate der genannten Alkohole, wie beispielsweise Ethoxylate, Propoxylate, Butoxylate.

Zur Herstellung der alkoxylierten Alkohole oder Phenole wird ein Mol eines Alkohols oder Phenols mit 1 bis 300 Mol eines Alkylenoxids mit 2 bis 20 C-Atomen umgesetzt. Als Alkylenoxide kommen beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Styroloxid in Betracht. Man kann sowohl ein Alkylenoxid oder mehrere Alkylenoxide an den Alkohol oder das Phenol anlagern. Werden mehrere Alkylenoxide angelagert so können die einzelnen Alkylenoxide im Produkt statistisch verteilt oder in Blöcken angeordnet sein.

Beispiele für alkoxylierte Alkohole sind Methylpolyethylenglykole die 3, 10, 25, 40, 100 oder 200 Mol Ethylenoxid enthalten, die durch Umsetzung von Methanol mit 3, 10, 25, 40, 100 oder 200 Mol Ethylenoxid erhalten werden. Entsprechend können auch langkettige Alkohole wie z.B. Butanol, Dodecylalkohol, Isododecylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol, C<sub>8</sub>- bis C<sub>20</sub>-Oxoalkohole, C<sub>3</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylphenole oder Arylphenole mit entsprechenden Mengen Ethylenoxid umgesetzt werden.

Ebenso können Alkohole die weitere Heteroatome enthalten eingesetzt werden, wie beispielsweise Alkoxyate von primären oder sekundären Aminen, wie beispielsweise Oleylaminethoxylate, Didecylaminethoxylate oder Kokosfettaminpropoxylate und Amidalkoxyate, wie beispielsweise Ölsäureamidethoxylate.

Auch sind Verbindungen wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Dimethylethan-1-ol, 3-Dimethylaminopropan-1-ol, 1-Dimethylaminopropan-2-ol, 2-Dimethylaminopropan-1-ol, 6-Dimethylaminohexan-1-ol, 2-Diethylaminoethan-1-ol, 3-Diethylaminopropan-1-ol, 6-Diethylaminohexan-1-ol, 2-Dibutylaminoethan-1-ol, 3-Dibutylaminopropan-1-ol, und 6-Dibutylaminohexan-1-ol als Alkohole im Sinne vorliegender Erfindung einsetzbar.

Das molare Verhältnis Alkohol : ungesättigte Carbonsäure liegt vorzugsweise im Bereich 1: 0,2 bis 15, insbesondere im Bereich 1:0,8 bis 15.

Neben dem erfindungsgemäßen Stabilisator nach Formel 1 können die nach dem Stand der Technik bekannten Stabilisatoren verwendet werden. Übliche Stabilisatoren sind N-Oxyle wie z.B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-Oxy, Phenole und Naphthole wie z.B. Hydrochinon, Naphthochinon, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-Di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-Methyl-2,3-di-tert.-butylphenol, Ionol K 65<sup>®</sup>, p-Methoxyphenol, Butylhydroxyanisol oder 4-Amine, wie z.B. N,N-Diphenylamin, Phenylendiamine, wie z.B. N,N'-Dialkyl-para-phenylendiamine, wobei die Alkylreste gleich oder verschieden sein können, Hydroxylamine, wie z.B. N,N-Diethylhydroxylamin, phosphorhaltige Verbindungen, wie z.B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit oder schwefelhaltige Verbindungen, wie z.B. Schwefeldioxid, Diphenylsulfid, Phenothiazin oder 5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methylphenylsulfid sowie Irganox<sup>®</sup>-Typen, Cupferron-Typen<sup>®</sup> und Kupfer-Salze.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Mischungen eingesetzt werden. Die Mengen reichen von 10 ppm bis 5 Gew.-% meistens von 50 ppm bis 3 Gew.-% bezogen auf den eingesetzten Alkohol. Die Reaktion kann in einer Inertgasatmosphäre (wie z.B. Stickstoff, Argon, Helium) oder auch gegebenenfalls unter Zugabe von Luft oder sauerstoffhaltigen Gasgemischen durchgeführt werden.

Bei der Veresterung können die nach dem Stand der Technik bekannten

Katalysatoren verwendet werden. Übliche Veresterungskatalysatoren sind Schwefelsäure, schweflige Säure, Dischwefelsäure, Polyschwefelsäuren, Schwefeltrioxid, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Schwefelsäuremonoester von C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen wie Dodecylsulfat, Phosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure, Polyphosphorsäure, Phosphorsäureester von C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Alkoholen, Chlorwasserstoffsäure, Perchlorsäure, saure Ionentauscher, Heteropolysäuren, „solid super acids“, sowie Salze dieser Säuren, Lewissäuren wie Bortrichlorid, Aluminiumsulfat und Eisentrichlorid.

Bei der Umesterung können sämtliche im Stand der Technik beschriebenen Katalysatoren verwendet werden wie beispielsweise Magnesium-, Aluminium- oder Titan-Alkoholate wie Tetramethyl-, Tetraethyl, Tetraisopropyl-, Tetrapropyl, Tetraisobutyl, und Tetrabutyltitanat, Titanphenolate, Zirkoniumalkoholate oder auch Alkoholate mit weiteren Funktionalitäten in den Liganden, Metallchelatverbindungen von beispielsweise Hafnium, Titan, Zirkon oder Calcium, Alkali- und Magnesiumalkoholate, organische Zinnverbindungen wie Dibutylzinnoxid oder Dibutylzinnoxchlorid oder Calcium- und Lithiumverbindungen, beispielsweise -Oxide, -Hydroxide, -Carbonate oder -Halogenide, Cyanate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen oder basische Trägerkatalysatoren.

Der Katalysator wird gegebenenfalls in Mengen von vorzugsweise 0,01 bis 10, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-% bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch eingesetzt.

Die Veresterungen können bei Temperaturen von 40 bis 180°C durchgeführt werden. Bevorzugt wird im Bereich von 80 bis 140°C gearbeitet. Die Veresterung wird vorzugsweise mit einem Überschuss an ungesättigter Carbonsäure durchgeführt. Vorzugsweise wird in einem Druckbereich von 1 mbar bis 10 bar gearbeitet.

Die Veresterung kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.



## Beispiele

### Beispiel 1

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols der Molmasse 1100, 175 kg Methacrylsäure, 9,7 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 510 g Phenothiazin und 158 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 8 Stunden auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 8 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 14 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 97 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

### Beispiel 2

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 1166 kg eines mit Laurylalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 7 Einheiten Ethylenoxid, 319 kg Methacrylsäure, 11,7 kg konz. (97%) Schwefelsäure, 3,2 kg Unterphosphorige Säure, 920 g Phenothiazin, 280 g para-Methoxyphenol und 233 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 3 Stunden auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 8 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 3 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 99 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

### Beispiel 3

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 990 kg Behenylalkohol, 543 kg Xylol, 266 kg Acrylsäure, 16,5 kg para-Toluolsulfonsäure, 2,3 kg para-Methoxyphenol und 247 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Nun wurde auf 130°C erwärmt und innerhalb von 6 Stunden die Temperatur auf 170°C erhöht.

Dabei wurde das anfallende Reaktionswasser als Azeotrop abdestilliert und das Xylol wieder in die Reaktion zurückgeführt. Nachdem keine Wasserabscheidung mehr festgestellt werden konnte wurde über NMR ein Umsetzungsgrad von 98 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels, der Kolonne und dem Abscheider keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

#### Beispiel 4

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 1300 kg eines Polyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 600, 259 kg Methacrylsäure, 11,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 1044 g Phenothiazin, 396 g Ionol K 65<sup>®</sup> und 466 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 4 Stunden bei 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 4 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 98 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

#### Beispiel 5

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 750, 259 kg Methacrylsäure, 9,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 746 g Phenothiazin, 280 g Ionol K 65<sup>®</sup> und 233 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 2 Stunden bei 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 10 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel ohne Oxazolin)

In einem emaillierten Reaktor mit einem Volumen von 2,2 m<sup>3</sup> wurden 1400 kg eines Methylpolyethylenglykols mit einer mittleren Molmasse von 750, 259 kg Methacrylsäure, 9,5 kg konz. (97 %) Schwefelsäure, 746 g Phenothiazin und 280 g Ionol K 65<sup>®</sup> vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 2 Stunden bei 500 mbar auf 125°C erwärmt. Anschließend wurde der Druck innerhalb von 10 Stunden langsam auf 50 mbar abgesenkt und dort für 4 Stunden gehalten. Hierbei wurde als Destillat ein Gemisch aus Methacrylsäure und Wasser abgenommen. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96% ermittelt. Nach dem Entleeren waren im Kessels Ablagerungen und Verschmutzungen durch Polymerisate vorzufinden. Ebenso hatten sich in den Anlagenbereichen, in denen das Destillat kondensierte, Polymerisate gebildet.

#### Beispiel 7

In einem Reaktor mit einem Volumen von 2,1 m<sup>3</sup> wurden 1189 kg eines mit Laurylalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 7 Einheiten Ethylenoxid, 497 kg Methacrylsäuremethylester, 25,9 kg Titanetraaisopropylat, 770 g Butylhydroxytoluol, 442 g para-Methoxyphenol und 178 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff auf 105°C erwärmt und begonnen, das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem Methacrylsäuremethylester abzudestillieren. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 7 Stunden langsam auf 150°C erhöht und dort für 2 Stunden gehalten. Schließlich wurde die Temperatur auf 130°C gesenkt und bei 5 mbar Druck der überschüssige Methacrylsäuremethylester abdestilliert. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 99 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

#### Beispiel 8

In einem Reaktor mit einem Volumen von 2,1 m<sup>3</sup> wurden 1109 kg N,N-Didecylaminoethanol, 586 kg Methacrylsäuremethylester, 3,2 kg Lithiumhydroxid, 1,9 kg Phenothiazin und 320 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff für 8 Stunden auf 105°C erwärmt und das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem Methacrylsäuremethylester abdestilliert.

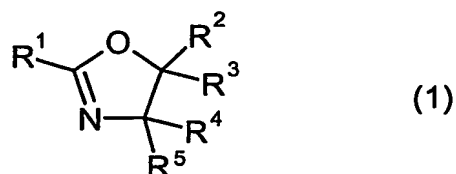
Anschließend wurde der Druck innerhalb von 6 Stunden langsam auf 300 mbar abgesenkt und dort für 2 Stunden gehalten. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 96 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

#### Beispiel 9

In einem Reaktor mit einem Volumen von 2,1 m<sup>3</sup> wurden 1385 kg eines mit Talgfettalkohol gestarteten Ethoxylats mit durchschnittlich 25 Einheiten Ethylenoxid, 305 kg Methacrylsäuremethylester, 10,2 kg Titan-tetraisopropylat, 1,17 kg Butylhydroxyanisol, 850 g N,N-Diethylhydroxylamin und 277 g 2-Methyloxazolin vorgelegt. Es wurde unter Durchleiten von Stickstoff auf 120°C erwärmt und begonnen das gebildete Methanol zusammen mit überschüssigem Methacrylsäuremethylester abzudestillieren. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb von 9 Stunden langsam auf 150°C erhöht und dort für 2 Stunden gehalten. Über NMR wurde ein Umsetzungsgrad von 94 % ermittelt. Nach dem Entleeren konnten im Kessels und in den Anlagenteilen zur Destillation keine Ablagerungen oder Verschmutzungen durch Polymerisate festgestellt werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern aus Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren durch Umsetzung eines Alkohols mit einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure oder einem reaktiven Derivat einer solchen, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs aus Alkohol und olefinisch ungesättigter Carbonsäure/Carbonsäurederivat, mindestens eines Oxazolins der Formel 1



zugegen ist, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden sein können.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen stehen.

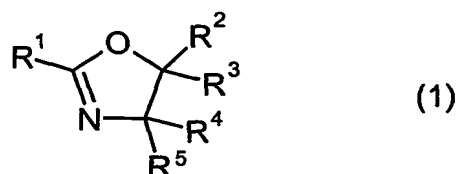
3. Verfahren nach Anspruch 2, worin R¹, R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methylgruppen stehen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin

R¹	Methyl
R² und R³	Wasserstoff
R⁴ und R⁵	Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Oxazoline der Formel 1 in Mengen von 10 ppm bis 0,5 Gew.-% bezogen auf das Reaktionsgemisch aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat eingesetzt werden.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel 1



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können, als Stabilisatoren in der Umsetzung zwischen Alkoholen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder deren reaktiven Derivaten, wobei 1 ppm bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Reaktionsgemischs aus Alkohol und Carbonsäure/Carbonsäurederivat, der Verbindung der Formel 1 zur Anwendung kommen.

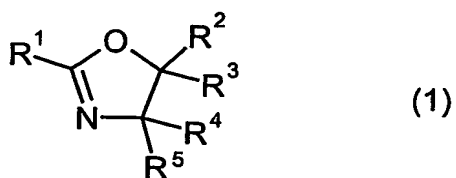
7. Zusammensetzung, enthaltend

A) einen Alkohol

B) eine olefinisch ungesättigte Carbonsäure oder ein reaktives Derivat einer solchen,

wobei das molare Verhältnis zwischen A) : B) zwischen 1 : 0,2 und 1 : 15 liegt, sowie

C) 1 ppm bei 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht von A) und B), einer Verbindung der Formel 1



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  Wasserstoff, verzweigte, unverzweigte, cyclische, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste mit bis zu 25 C-Atomen, die durch Heteroatome substituiert sein können, bedeuten, und  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
**PC1/EP2004/012790**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C67/08 C07C67/14 C07C67/02 C07C69/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2001/023302 A1 (IWAKURA ET AL.) 20 September 2001 (2001-09-20) the whole document	1-7
X	US 2002/193624 A1 (ZIRNSTEIN ET AL.) 19 December 2002 (2002-12-19) the whole document	1-7
X	JP 2003 313153 A (TOKUYAMA CORP) 6 November 2003 (2003-11-06) the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2005

Date of mailing of the international search report

28/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lorenzo Varela, M.J.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012790

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2001023302	A1	20-09-2001	CA	2334746 A1	09-08-2001
			CN	1316414 A	10-10-2001
			DE	10105944 A1	16-08-2001
			FR	2804680 A1	10-08-2001
			JP	2001294577 A	23-10-2001
			US	2003045729 A1	06-03-2003
			JP	2001294578 A	23-10-2001
US 2002193624	A1	19-12-2002	DE	10129287 A1	19-12-2002
			EP	1270528 A2	02-01-2003
			JP	2003138007 A	14-05-2003
JP 2003313153	A	06-11-2003	NONE		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012790

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C67/08 C07C67/14 C07C67/02 C07C69/54

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2001/023302 A1 (IWAKURA ET AL.) 20. September 2001 (2001-09-20) das ganze Dokument	1-7
X	US 2002/193624 A1 (ZIRNSTEIN ET AL.) 19. Dezember 2002 (2002-12-19) das ganze Dokument	1-7
X	JP 2003 313153 A (TOKUYAMA CORP) 6. November 2003 (2003-11-06) das ganze Dokument	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lorenzo Varela, M.J.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012790

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2001023302	A1	20-09-2001	CA	2334746 A1	09-08-2001
			CN	1316414 A	10-10-2001
			DE	10105944 A1	16-08-2001
			FR	2804680 A1	10-08-2001
			JP	2001294577 A	23-10-2001
			US	2003045729 A1	06-03-2003
			JP	2001294578 A	23-10-2001
US 2002193624	A1	19-12-2002	DE	10129287 A1	19-12-2002
			EP	1270528 A2	02-01-2003
			JP	2003138007 A	14-05-2003
JP 2003313153	A	06-11-2003	KEINE		